

Our Ref.:  
KON-1671

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

11011 U.S. PTO  
09/933250  
08/20/01

-----  
In re Application of:

S. Kawabe

Serial No.:

Filed: Concurrently herewith

For: AN EXTRUSION COATING METHOD  
-----

-x  
:  
:  
:  
:  
:  
:  
-x

#2  
600 Third Avenue  
New York, NY 10016

August 20, 2001

The Assistant Commissioner of Patents  
Washington, D.C. 20231

S i r :

With respect to the above-captioned application,  
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as  
provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

  
BIERMAN, MUSERLIAN AND LUCAS  
Attorneys for Applicants  
600 Third Avenue  
New York, NY 10016  
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent  
Application No. 253589/2000 filed August 24, 2000.

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 8月24日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-253589

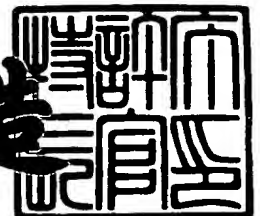
出 願 人  
Applicant(s):

コニカ株式会社

2001年 5月31日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3050198

4760

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2121760

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05C 5/00 101  
B05C 5/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 川邊 茂寿

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 植松 富司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エクストルージョン塗布方法、エクストルージョン塗布装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 バックロールで塗布反対面が保持され、上流から下流に向かって連続搬送される帯状支持体へ、2 層以上の塗布層を同時に塗布するエクストルージョン塗布方法において、最下層粘度をその隣接する層よりも低くすることを特徴とするエクストルージョン塗布方法。

【請求項 2】 バックロールで塗布反対面が保持され、上流から下流に向かって連続搬送される帯状支持体へ、2 層以上の塗布層を同時に塗布するエクストルージョン塗布方法において、最下層の塗布液にその隣接する層の塗布液を希釈したものをを用いることを特徴とするエクストルージョン塗布方法。

【請求項 3】 バックロールで塗布反対面が保持され、上流から下流に向かって連続搬送される帯状支持体へ、2 層以上の塗布層を同時に塗布するエクストルージョン塗布方法において、最下層の塗布液がその隣接する層の塗布液と相溶性のある溶媒液であることを特徴とするエクストルージョン塗布方法。

【請求項 4】 (最下層に隣接する層の塗布液粘度) / (最下層の塗布液粘度)  $\geq 2.5$  の関係となるように最下層の塗布液の粘度を調整して塗布することを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項記載のエクストルージョン塗布方法。

【請求項 5】 (最下層に隣接する層の塗布液粘度 / 最下層の塗布液粘度) / (最下層に隣接する層の塗布膜厚 / 最下層の塗布膜厚)  $< 7.5$  の関係となるようにおのおのを調整して塗布することを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項記載のエクストルージョン塗布方法。

【請求項 6】 最下層に隣接する層の塗布液粘度が  $0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項記載のエクストルージョン塗布方法。

【請求項 7】 バックロールで塗布反対面が保持され、上流から下流に向かって連続搬送される帯状支持体へ、それぞれ別々に塗布液を押出す 2 つ以上のスリットと、それらのスリットを構成する 3 つ以上のバーで構成される同時重層用エクストルージョンコータを用いて、前記帯状支持体へ 2 層以上の塗布層を同時

に塗布するエクストルージョン塗布方法において、帯状支持体移動方向の上流側から  $n$  番目のリップでの帯状支持体との間隙  $h_n$  が、そのリップより上流側で供給される塗布液によって形成される塗布直後の塗布膜厚の合計を  $W$  とするとき、 $W \leq h_n \leq 3 \times W$  となるように塗布液の固形分濃度や塗布膜厚を調整して塗布することを特徴とするエクストルージョン塗布方法。

【請求項 8】 バックロールで塗布反対面が保持され、上流から下流に向かって連続搬送される帯状支持体へ、それぞれ別々に塗布液を押出す 2 つ以上のスリットと、それらのスリットを構成する 3 つ以上のバーで構成される同時重層用エクストルージョンコータを用いて、前記帯状支持体へ 2 層以上の塗布層を同時に塗布するエクストルージョン塗布装置において、帯状支持体移動方向の最上流側以外の各バーの先端部リップと前記帯状支持体との間隙  $h$  が、帯状支持体移動方向の上流側に対して下流側ほど大きいことを特徴とするエクストルージョン塗布装置。

【請求項 9】 上流側から  $n$  番目のリップでの帯状支持体との間隙  $h_n$  が、そのリップより上流側で供給される塗布液によって形成される塗布直後の塗布膜厚の合計を  $W$  とするとき、 $W \leq h_n \leq 3 \times W$  であることを特徴とする請求項 8 に記載のエクストルージョン塗布装置。

【請求項 10】 請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項記載の塗布方法を使用することを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載のエクストルージョン塗布装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、バックロールで塗布反対面が保持された連続搬送する帯状支持体へ塗布するエクストルージョン塗布方法に関し、更に詳しくは高粘度の塗布液を薄膜、高速に塗布することを可能とするエクストルージョン塗布方法及び塗布装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より連続走行する帯状支持体（以下、支持体ともいう）に塗布液を塗布す

る方法として、ディップ塗布法、ブレード塗布法、エアーナイフ塗布法、ワイヤー塗布法、グラビア塗布法、リバース塗布法、リバースロール塗布法、エクストルージョン塗布法、スライド塗布法、カーテン塗布法等が知られている。そして、これらの塗布方法において支持体の幅方向に均一な乾燥膜厚にするため、塗布装置の寸法精度等に特別な配慮が払われ注意深く塗布を行っていた。これら塗布方法の内、本発明のエクストルージョン塗布方法に付き図で概略を説明する。

### 【0003】

図1は、バックロールで塗布反対面（以下、単に背面という）が保持された支持体の保持部へ、エクストルージョン塗布方式による塗布を示す模式図である。図中1は図中の矢印方向（図中下から上）である上流から下流に向かって連続搬送される支持体を示す。2はバックロールを示し、3は同時重層用エクストルージョンコータ（以下、単にコータともいう）を示す。コータとは、供給された塗布液を塗布幅方向に均一に広げて支持体に塗布させる塗布機のことをいい、図2に示すコータ3の模式図で構成を説明する。本発明において上流側とは、コータ3を基準として、支持体1の繰り出される側を示し、下流側とは反対側を示す。バックロール2により背面が保持され、搬送される支持体1の保持部に、コータ3より塗布液が押し出され塗布が行われる。この方式の場合は支持体1の背面のバックロール2により支持体の平面性が保持されることで均一な塗布膜厚が得られ易い塗布方式であることが知られている。

### 【0004】

図2は3層塗布用のコータの断面を示す模式図である。図中301a、301b、301c、301dはコーター3を構成しているバーを示し、ボルトで固定し構成されている。302a、302b、302c、302dは各バーの先端のリップを示す。303a、303b、303cは各バーとバーとの間に出来るスリットを示す。304a、304b、304cはコーター3の幅方向に延設されたチャンバーを示し、塗布液は、この各チャンバーの幅手中央あるいは任意の位置に供給されて塗布幅方向に広げられた後、前記各スリットを通して各リップより支持体上に押し出されることで塗布が行われる。同時重層用エクストルージョ

ンコータでは、必要とする塗布層の数に合わせ、バーの数を増やすことで、チャンバー、スリットを構成させることができる。コータの塗布幅端部は様々な幅規制手段やサイドプレート等で所望の塗布幅を得られるように封止されている。

## 【 0 0 0 5 】

図 1 で示される塗布方法に関しては、特開昭 5 6 - 9 5 3 6 3 号、同 5 0 - 1 4 2 6 4 3 号に開示されている単層での塗布方法、および、特開昭 4 5 - 1 2 3 9 0 号、同 4 6 - 2 3 6 号に開示されている重層塗布方式に関するものなど、塗布方式および塗布装置に関し多くの特許が出願されている。これらの塗布方法はバックロールで保持された支持体に対してコータを通常 1 m m 以下の間隔に保ちながら塗布する方法である。

## 【 0 0 0 6 】

又、支持体の背面がバックロールで保持された支持体へ塗布するエクストルージョン塗布法は、コータ先端の液流出部リップと支持体との距離を塗布膜厚の 2 倍以下にしないと塗布できず、薄膜塗布をするためにはその距離をきわめて狭くする必要が生じ、コータ先端のリップの塗布幅方向真直度やバックロールの円筒度や、バックロールの回転振れ、ロール表面の汚れや異物等が影響し膜厚が不均一となって良好な塗布が出来ないといった問題がある。

## 【 0 0 0 7 】

これらバックロールで背面が保持された支持体へ、コータによる薄膜塗布方法として、U S P 2 , 6 8 1 , 2 9 4 号に開示されるように、コータの上流側で減圧して塗布することが行われている。しかし、U S P 2 , 6 8 1 , 2 9 4 号に開示されている方法は、高粘度塗布液では塗布速度を上げると支持体表面に同伴されてくる空気の影響で塗布抜けが生じやすいため、塗布液粘度が低い場合にのみ有効である。しかし塗布液の粘度が低い場合でも高速塗布が難しいので、高粘度塗布液の塗布及び高粘度塗布液の高速塗布においては、近年、支持体の背面がバックロールで支持されていない支持体にコータを押し付けて塗布を行うエクストルージョン塗布方式が用いられるようになっている。

## 【 0 0 0 8 】

図 3 はバックロールで背面が支持されない支持体へ、エクストルージョン塗布

方式による塗布を示す模式図である。図中4はサポートロールを示す。他の符号は図1と同義である。

#### 【0009】

サポートロールとは、支持体の背面がバックロールで支持されていない支持体へ、エクストルージョン塗布方式により塗布する場合、支持体の平面性を保つため、コータの前後の支持体の背面に設置された2本の搬送用ロールを示す。尚、コータより搬送方向上流側のロールは塗布面側にあってもかまわない。

#### 【0010】

図3で示される塗布方式に関しては、特開昭50-138036号、同55-165172号、特開平1-288364号に開示されている単層での塗布方法、および、特開平2-251265、同2-258862号、同5-192627号に開示されている重層塗布方式に関するものなど、塗布方式および塗布装置に関し多くの特許が出願されている。

#### 【0011】

これら背面がバックロールで支持されていない支持体へ塗布するエクストルージョン塗布法は高粘度液での高速塗布に対して、非常に優れているが、支持体の背面が支持されていないため、支持体の平面性が塗布膜厚の均一性に強く影響し、特に厚い支持体では平面性を保持することが難しく、塗布膜厚が不均一となり良好な塗布が出来ないといった問題がある。

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高粘度（ $0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上）の塗布液の薄膜化、高速塗布化を可能としたエクストルージョン塗布方法及びエクストルージョン塗布装置を提供することである。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、以下の構成により前記の目的が達成されることを見出した。

#### 【0014】

1) バックロールで塗布反対面が保持され、上流から下流に向かって連続搬送



される帯状支持体へ、2層以上の塗布層を同時に塗布するエクストルージョン塗布方法において、最下層粘度をその隣接する層よりも低くすることを特徴とするエクストルージョン塗布方法。

【0015】

2) バックロールで塗布反対面が保持され、上流から下流に向かって連続搬送される帯状支持体へ、2層以上の塗布層を同時に塗布するエクストルージョン塗布方法において、最下層の塗布液にその隣接する層の塗布液を希釈したものをを用いることを特徴とするエクストルージョン塗布方法。

【0016】

3) バックロールで塗布反対面が保持され、上流から下流に向かって連続搬送される帯状支持体へ、2層以上の塗布層を同時に塗布するエクストルージョン塗布方法において、最下層の塗布液がその隣接する層の塗布液と相溶性のある溶媒液であることを特徴とするエクストルージョン塗布方法。

【0017】

4) (最下層に隣接する層の塗布液粘度) / (最下層の塗布液粘度)  $\geq 2.5$  の関係となるように最下層の塗布液の粘度を調整して塗布することを特徴とする1) ~ 3) の何れか1項記載のエクストルージョン塗布方法。

【0018】

5) (最下層に隣接する層の塗布液粘度 / 最下層の塗布液粘度) / (最下層に隣接する層の塗布膜厚 / 最下層の塗布膜厚)  $< 7.5$  の関係となるようにおののを調整して塗布することを特徴とする1) ~ 3) の何れか1項記載のエクストルージョン塗布方法。

【0019】

6) 最下層に隣接する層の塗布液粘度が  $0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上であることを特徴とする1) ~ 5) の何れか1項記載のエクストルージョン塗布方法。

【0020】

7) バックロールで塗布反対面が保持され、上流から下流に向かって連続搬送される帯状支持体へ、それぞれ別々に塗布液を押出す2つ以上のスリットと、それらのスリットを構成する3つ以上のバーで構成される同時重層用エクストルー

ジョンコータを用いて、前記帯状支持体へ2層以上の塗布層を同時に塗布するエクストルージョン塗布方法において、帯状支持体移動方向の上流側からn番目のリップでの帯状支持体との間隙 $h_n$ が、そのリップより上流側で供給される塗布液によって形成される塗布直後の塗布膜厚の合計を $W$ とすると、 $W \leq h_n \leq 3 \times W$ となるように塗布液の固形分濃度や塗布膜厚を調整して塗布することを特徴とするエクストルージョン塗布方法。

【0021】

8) バックロールで塗布反対面が保持され、上流から下流に向かって連続搬送される帯状支持体へ、それぞれ別々に塗布液を押出す2つ以上のスリットと、それらのスリットを構成する3つ以上のバーで構成される同時重層用エクストルージョンコータを用いて、前記帯状支持体へ2層以上の塗布層を同時に塗布するエクストルージョン塗布装置において、帯状支持体移動方向の最上流側以外の各バーの先端部リップと前記帯状支持体との間隙 $h$ が、帯状支持体移動方向の上流側に対して下流側ほど大きいことを特徴とするエクストルージョン塗布装置。

【0022】

9) 上流側からn番目のリップでの帯状支持体との間隙 $h_n$ が、そのリップより上流側で供給される塗布液によって形成される塗布直後の塗布膜厚の合計を $W$ とすると、 $W \leq h_n \leq 3 \times W$ であることを特徴とする8)に記載のエクストルージョン塗布装置。

【0023】

10) 1)～7)の何れか1項記載の塗布方法を使用することを特徴とする8)又は9)に記載のエクストルージョン塗布装置。

【0024】

これらの手段により、バックロールで保持された支持体へのエクストルージョン塗布での高粘度液の薄膜高速塗布が可能となる。以下、本発明について図を利用し詳細に説明する。

【0025】

図4は同時多層塗布時のコータ先端部の塗布状態を表す模式図である。本図では示されていないがコータは固定されており、バックロール2は支持体1の搬送

速度に合わせ同じ方向に回転している。本図では 3 層同時塗布用のコータを示しているが、勿論本図に限定されるものではない。図中、3 0 5 a はスリット 3 0 3 a より押し出される塗布液を示し、3 0 5 b はスリット 3 0 3 b より押し出される塗布液を示し、3 0 5 c はスリット 3 0 3 c より押し出される塗布液を示す。A、B、C は前記各スリットより押し出された塗布液が、支持体 1 に塗布された各層を示し、本発明では A を最下層といい、B を最下層 A に隣接する層（以下、隣接層ともいう）、C を最上層という。1 は図中の矢印方向（図中下から上）である上流から下流に向かって連続搬送される支持体を示す。h は支持体 1 とリップとの間の距離を示す。他の符号は図 2 と同義である。

## 【 0 0 2 6 】

尚、本発明において上流側とはコータ 3 を基準にして、支持体 1 が搬送されてくる側を言う。即ち本図において、コータ 3 の最上流側のリップとはリップ 3 0 2 a を指し、最下流側のリップとはリップ 3 0 2 d を指す。本図は各リップ 3 0 2 a、3 0 2 b、3 0 2 c、3 0 2 d が全て支持体 1 からの距離が同じ場合を示している。

## 【 0 0 2 7 】

本図により塗布するときの各層を構成している塗布液の動きに付いて説明する。コータ 3 の各スリット 3 0 3 a、3 0 3 b、3 0 3 c より押し出され、コータ 3 の各リップ 3 0 2 b、3 0 2 c、3 0 2 d と、ある搬送速度で移動している支持体 1 との間に挟まれた塗布液 3 0 5 a、3 0 5 b、3 0 5 c には、支持体移動方向への剪断応力が働き、液が停止状態から支持体 1 の搬送速度（塗布速度）まで急速に加速されて引き伸ばされる状態となる。この時、塗布速度に対して塗布液の粘度が高い場合、引き伸ばしに対応がとれず、塗布液がちぎれるような状態が発生し、塗布抜けとなって塗布をすることができない。この対応のためには塗布速度を下げて塗布するか、塗布液の供給量を増加し、供給量の増加に合わせ支持体 1 とリップとの間の距離 h を広げることで塗布可能となるが、塗布膜厚は厚くなってしまふ。即ち、高速薄膜塗布が出来ないことになる。又、反対に塗布速度に対して塗布液の粘度が低い場合は、引き伸ばしが可能となるため、高速薄膜塗布が出来るが、塗布液が低粘度でなければならないため、限られた範囲の塗布

液対応となってしまう。

【0028】

しかし、最下層Aを構成する塗布液305aの粘度を隣接層Bを構成する塗布液305b粘度より低粘度にした場合、スリット303aより押し出された塗布液305aはリップ302bと支持体1の間で急速に伸ばされ薄膜化する。一方、スリット303bより押し出され隣接層を構成する塗布液305bは、最下層Aを構成する塗布液305aがあたかもスリップ層として作用し、リップ302cと塗布液305aとの間での塗布液305bの引き伸ばし率は大幅に小さくなり、塗布液がちぎれるようなことは無くなるため、塗布抜けが発生しなく、良好な塗布が可能となる。又、塗布液305bの引き伸ばし率が大幅に小さくなることで、塗布液がちぎれるようなことは無くなるため塗布液供給量を押さえることで、薄膜塗布が可能となる。

【0029】

高粘度層は急激な引き伸ばしが無くなるため、高粘度層単独の平均速度は低下する。高粘度層塗布液の供給量が変わらなければ、平均速度が低下した代わりに高粘度層の厚さは厚くなる。厚さが厚くなればリップと支持体との距離も拡大可能となる。従って、高粘度層塗布液供給量を多くする、即ち塗布後の仕上がり膜厚を厚くすることなく、リップと支持体との距離が拡大可能となる。一方、この距離を拡大しない場合には、高粘度層の厚さが厚くなる分だけ供給量の低減が可能であり、高粘度層の仕上がり膜厚を薄くすること、即ち薄膜塗布が可能となる。

【0030】

この最下層Aを構成する低粘度の塗布液305aの粘度と、隣接層Bを構成する高粘度の塗布液305bの粘度との差が大きければ大きい程、最下層Aを構成する低粘度の塗布液305aの引き伸ばしが強く、隣接層Bを構成する高粘度の塗布液305bは引き伸ばされなくなって、上記の効果は顕著であり、（隣接層Bの塗布液粘度）／（最下層Aの塗布液粘度） $\geq 2.5$ として塗布することが望ましい。更に望ましい（隣接層Bの塗布液粘度）／（最下層Aの塗布液粘度）の範囲としては2.5～7.5である。

## 【0031】

さらに、隣接層Bと、最下層Aの塗布膜厚も考慮した場合、 $(\text{隣接層Bの塗布液粘度} / \text{最下層Aの塗布液粘度}) / (\text{隣接層Bの塗布膜厚} / \text{最下層Aの塗布膜厚}) < 7.5$ の関係となるように、最下層Aを構成する塗布液305aの粘度、最下層Aの膜厚を調整して塗布することが望ましい。更に望ましい $(\text{隣接層Bの塗布液粘度} / \text{最下層Aの塗布液粘度}) / (\text{隣接層Bの塗布膜厚} / \text{最下層Aの塗布膜厚})$ の範囲としては2.5～7.5である。膜厚比が大きければ大きいほど粘度比も大きくできる。つまり最下層Aの塗布膜厚が薄ければ薄いほど、最下層Aを構成する塗布液305aの粘度も低粘度化が可能である。これは最下層Aの膜厚が厚い場合に、あまり塗布液305aの粘度を低粘度にしてしまうと、塗膜が不安定になり、最下層Aの膜厚が不均一となって塗膜全体が乱れ、良好な塗布ができなくなるためである。つまり、隣接層Bを構成する塗布液305bの粘度と最下層Aを構成する塗布液305aの粘度の粘度差を閾値に大きくすれば良いわけではなく、これらの膜厚比で最適な粘度比が存在することを見出した。

## 【0032】

最下層Aとして使用する塗布液305aは、塗布液305aの分離や凝集による塗布膜面荒れ防止から、最下層Aの塗布液305aにその隣接層Bの塗布液305bを希釈したものをを用いるか、その隣接層Bの塗布液305bに使用されている溶媒に相溶性のある液を用いることが望ましい。

## 【0033】

特に、隣接層に用いられる塗布液の溶媒を単独で最下層塗布液に用いた場合、乾燥後は蒸発して最下層が無くなるため、最下層や隣接層の組成を全く考慮することなく、高粘度隣接層のみでは塗布出来ない高速塗布や薄膜塗布が可能である。

## 【0034】

隣接層Bの塗布液305bの粘度としては、最下層Aの塗布液305aに近づいた場合は、最下層Aの塗布液305aの粘度を低くした効果が得られない。本発明の効果は隣接層の塗布液粘度が $0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上の場合に顕著に得られる。更に本発明の隣接層の塗布液粘度の好ましい範囲としては $0.01 \sim 3.0$

P a · s である。

【0035】

図5は各リップと支持体1との距離を変えたコータを使用し、同時多層塗布時のコータ先端部の塗布状態を表す模式図である。図中301mはコータを構成するm番目のバーを示し、302mはバー301mの先端のリップを示し、301nはダイコータを構成するn番目のバーを示し、302nはバー301nの先端のリップを示し、303mは、バー301mとバー301nの間のスリットを示す。305mはスリット303mより押し出される塗布液を示す。

【0036】

Mはスリット303mより押し出された塗布液305mが、支持体1に塗布され出来た最上層を示す。hは各リップと支持体1の間隙を示し、h1はリップ302bと支持体1との間隙を示し、h2はリップ302cと支持体1との間隙を示し、hnはリップ302nと支持体1との間隙を示す。本図に示される如く、各リップと支持体1との間隙は、間隙h1を基準にして $h1 < h2 < \dots < hn$ となる様に設計されている。尚、本図では、リップ302aは最上流側に位置するリップであり、リップ302nは最下流側に位置するリップである。

【0037】

W1は塗布液305aによって形成される塗布直後の塗布膜厚を示し、W2は塗布液305bによって形成される塗布直後の塗布膜厚を示し、Wmは塗布液305mによって形成される塗布直後の塗布膜厚を示す。他の符号は図2、図4と同義である。

【0038】

図6は各リップと支持体1との距離を変えた3層塗布用のコータによる塗布状態を表す模式図である。図6(a)は、各リップを同一の高さに製作後、各バーの組立時に各リップ間に段差を設ける方法で組み立てたコータを示す。図6(b)は各バー製作時に各リップの高さを合わせこむ方法でバーを製作し組み立てたコータを示す。図中、W3は塗布液305cによって形成される塗布直後の塗布膜厚を示し、h3はリップ302dと支持体1との間隙を示す。他の符号は図2、図5と同義である。本図で示されるコータ3は各リップと支持体1の間隔がh

$1 < h_2 < h_3$  になるように組み立てたコートである。

【0039】

各リップと支持体 1 の間隙  $h$  が前記範囲となるようにする手段としては、あらかじめ各塗布層の塗布膜厚が決定されている場合には、その膜厚に合わせて各リップの高さを調整したコートを用いて塗布する。リップ高さの調整手段は、図 6 (a)、図 6 (b) に示す方法があるが、これらに限定されるものではない。あらかじめ準備され、リップの高さが決定されているコートを用いる場合には、塗布膜厚を調整することになるが、塗布膜厚を変えてしまうと、乾燥後の膜厚が所望の膜厚からずれてしまい、製品性能を満たさなくなってしまう可能性が高い。このような場合には、塗布液の固形分濃度を調整すれば、乾燥後の膜厚を変えずに乾燥前の塗布膜厚のみ調整可能である。

【0040】

図 7 は各リップと支持体 1 との距離が同じコートを使用し、同時多層塗布時のコート先端部の塗布状態を表す模式図である。図中の符号は図 5 と同義である。図 5 との違いは、各リップと支持体との間隙が  $h_1 = h_2 \cdots = h_n$  になる様に設計されていることである。

【0041】

図 7 に示すコートのように各リップの支持体 1 との距離を同一としている場合には、支持体上流側のリップほどその部分を流れる液量が少ないため、間隙に対する液量が少なすぎて液流れの安定性が損なわれ、前記同伴空気の混入で塗膜に塗布抜けが発生し塗布できない場合もある。

【0042】

そのため、図 5 に示す如く各リップと支持体との間隙  $h$  と塗布膜厚の関係を鋭意検討した結果、安定で良好な塗布が可能な各リップと支持体 1 との間隙  $h$  は、 $n$  番目のリップ 302n より上流側で供給される塗布液によって形成される各層 (A 層、B 層  $\cdots$  M 層) の塗布直後の塗布膜厚の合計を  $W$  ( $W = W_1 + W_2 \cdots + W_m$ ) とするとき、支持体 1 とリップ 302n の間隙  $h_n$  との関係は、 $W \leq h_n \leq 3 \times W$  であることが判明した。

【0043】

図5に示す本発明の多層エクストルージョン塗布装置においては、下流側のリップほど、上層側の塗布液が追加されて、液量は増加するため、各リップと支持体との間隙 $h$ は、支持体移動方向の下流側のリップほど大きいことが有効であると考えられる。即ち、最上流側リップを除いた各リップの支持体との距離を、それぞれその部分を流れる液量に合わせて最適化することで良好な塗布が行えることを見出した。

## 【0044】

比較的低粘度の塗布液においては間隙 $h$ が前記範囲になくても良好に塗布可能な場合もあるが、隣接層の塗布液粘度が $0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上である場合には、効果が顕著となる。

## 【0045】

本発明で使用されるバックロールは、その円筒度がコータと同様にリップと支持体の塗布幅手間隙精度に影響が大きいいため、直径が $200 \text{ mm}$ 以上の大径の金属で構成されていることが好ましい。

## 【0046】

本発明で用いられる支持体としては、種類に制限はなく、紙、プラスチックフィルム、金属シート等を用いることができる。紙としては、例えばレジンコート紙、合成紙等が挙げられる。また、プラスチックフィルムとしては、ポリオレフィンフィルム（例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等）、ポリエステルフィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレン2,6-ナフタレートフィルム等）、ポリアミドフィルム（例えばポリエーテルケトンフィルム等）、セルロースアセテート（例えばセルローストリアセテート等）等が挙げられる。また、金属シートではアルミニウム板が代表的である。これらに表面処理、下引き加工等がなされていても使用可能であり、他の液が事前に塗布された支持体上への塗布においても適用可能である。また、用いる支持体の厚さについても、特に制限はない。

## 【0047】

本発明で用いることのできる塗布液としては、特に制限はなく、例えば写真感光材料、熱現像記録材料、アブレーション記録材料、磁気記録媒体、網板表面処



理、等の塗布液（下引き処理液、上塗り液、裏面層液等を含む）の塗布に適用可能である。

【 0 0 4 8 】

【実施例】

実施例 1

以下に示す方法に従って、有機銀を含有した画像記録媒体を作製した。

【 0 0 4 9 】

〔支持体の作製〕

（下引済み支持体の作製）

市販 2 軸延伸熱固定済みの厚さ 1 0 0  $\mu$  m、幅 1 0 0 0 m m ポリエチレンテレフタレート（以降、単に P E T と略す）フィルムの両面に 8 W / m<sup>2</sup> ・ 分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液 a - 1 を乾燥膜厚 0 . 8  $\mu$  m になるように塗設、乾燥させて下引層 A - 1 とし、また反対側の面に下記帯電防止加工下引塗布液 b - 1 を乾燥膜厚 0 . 8  $\mu$  m になるように塗設し乾燥させて帯電防止加工下引層 B - 1 とした。

【 0 0 5 0 】

＜下引塗布液 a - 1＞

ブチルアクリレート（3 0 質量％）、*t* - ブチルアクリレート（2 0 質量％）、スチレン（2 5 質量％）、2 - ヒドロキシエチルアクリレート

（2 5 質量％）の共重合体ラテックス液（固形分 3 0 ％） 2 7 0 g

（C - 1） 0 . 6 g

ヘキサメチレン - 1, 6 - ビス（エチレンウレア） 0 . 8 g

水で 1 リットルに仕上げる

＜下引塗布液 b - 1＞

ブチルアクリレート（4 0 質量％）、スチレン（2 0 質量％）、

グリシジルアクリレート（4 0 質量％）の共重合体ラテックス液

（固形分 3 0 ％） 2 7 0 g

（C - 1） 0 . 6 g

ヘキサメチレン - 1, 6 - ビス（エチレンウレア） 0 . 8 g

水で1リットルに仕上げる

引き続き、下引層A-1及び下引層B-1の上表面に、 $8\text{ W/m}^2$ 分のコロナ放電を施し、下引層A-1の上には、下記下引上層塗布液a-2を乾燥膜厚0.1  $\mu\text{m}$ になる様に下引層A-2として、下引層B-1の上には下記下引上層塗布液b-2を乾燥膜厚0.8  $\mu\text{m}$ になる様に帯電防止機能をもつ下引上層B-2として塗設し、下引き支持体を作製した。

【0051】

〈下引上層塗布液a-2〉

ゼラチン	$0.4\text{ g/m}^2$ になる質量
(C-1)	0.2 g
(C-2)	0.2 g
(C-3)	0.1 g
シリカ粒子 (平均粒径3 $\mu\text{m}$ )	0.1 g

水で1リットルに仕上げる

〈下引上層塗布液b-2〉

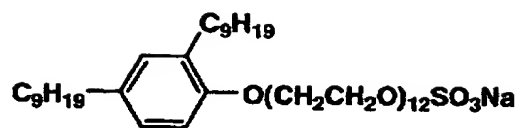
(C-4)	60 g
(C-5)を成分とするラテックス液 (固形分20%)	80 g
硫酸アンモニウム	0.5 g
(C-6)	12 g
ポリエチレングリコール (質量平均分子量600)	6 g

水で1リットルに仕上げる

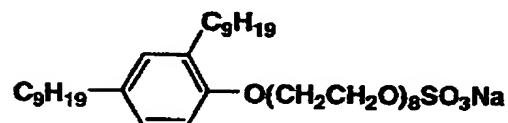
【0052】

【化 1】

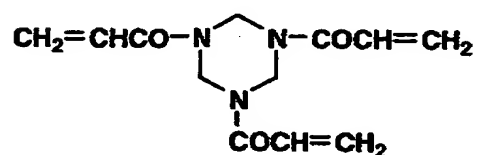
(C-1)



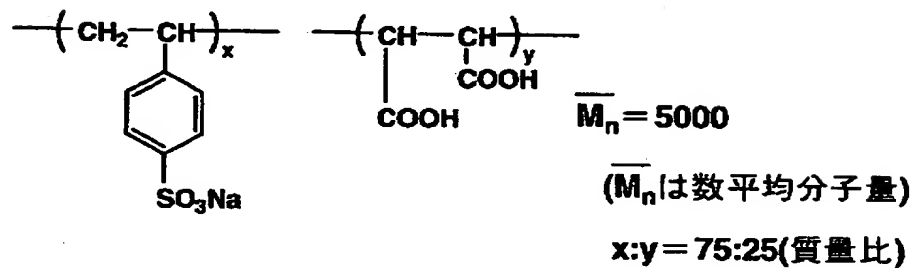
(C-2)



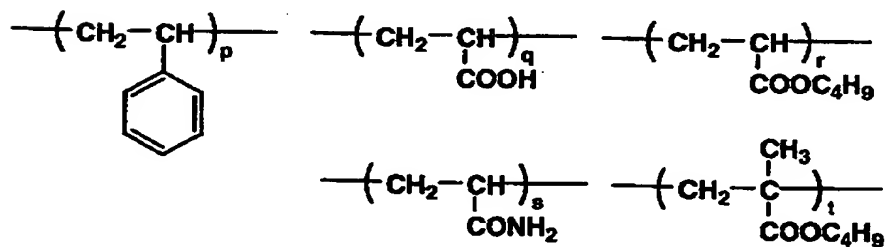
(C-3)



(C-4)



(C-5)

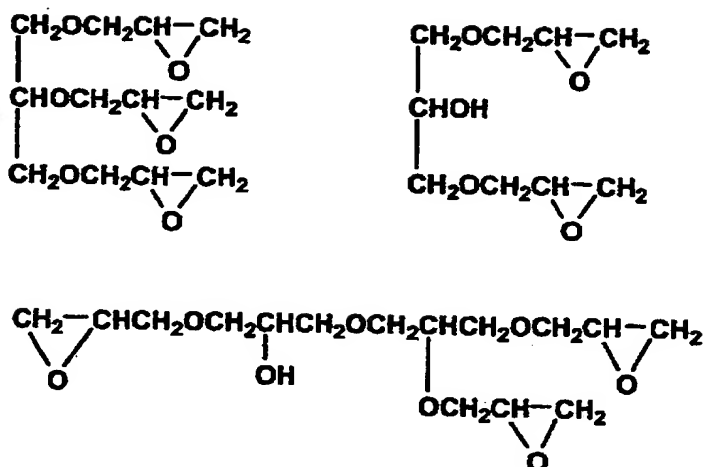


$p:q:r:s:t = 40:5:10:5:40$ (質量比)

【0053】

【化 2】

(C-6)



の 3 種 の 混 合 物

【 0 0 5 4 】

(下引済み支持体の熱処理)

上記の下引済み支持体の下引乾燥工程において、支持体を 1 4 0 ℃ で加熱し、その後徐々に冷却した。

【 0 0 5 5 】

(バック層塗布済み支持体の作製)

下記組成のバック面側塗布液を、前記作製した支持体の下引層 B - 2 上に、公知の塗布機を用いて塗布し、乾燥は 6 0 ℃、1 5 分間で行い、感光層及び保護層塗布用の支持体とした。

【 0 0 5 6 】

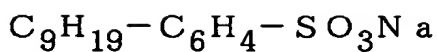
＜バック面側塗布液＞

酢酸セルロース ( 1 0 % メチルエチルケトン溶液) 1 5 m l / m <sup>2</sup>

染料 - B 7 m g / m <sup>2</sup>

染料 - C 7 m g / m <sup>2</sup>

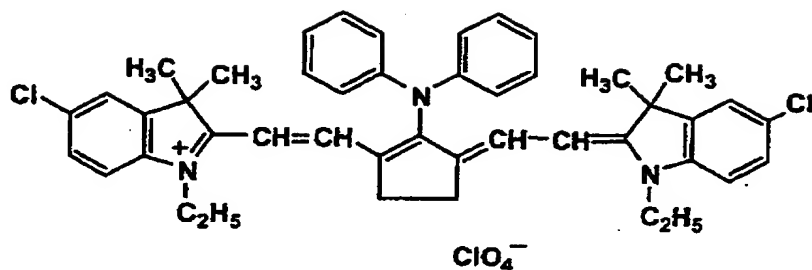
マツト剤 : 単分散度 1 5 % 平均粒子サイズ 1 0 μ m 単分散シリカ



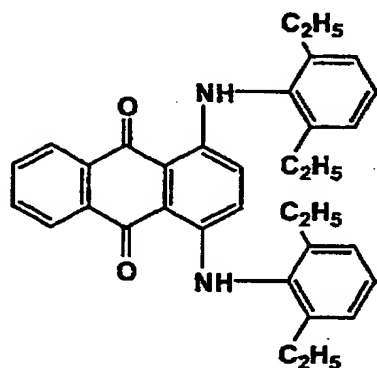
【0057】

【化3】

染料-B



染料-C



【0058】

〔感光層、保護層の塗布〕

上記、バック層塗布済み支持体の下引層A-2上に塗布する感光層塗布液及び保護層塗布液を準備した。

【0059】

〈感光層塗布液〉

《ハロゲン化乳剤Aの調製》

水900ml中にイナートゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解

して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと(98/2)のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを硝酸銀に対し等モル、 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ 塩を銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル及び塩化ロジウム塩を銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モルを含む水溶液370mlを、pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で添加した。その後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを添加し、NaOHでpHを5に調整して、平均粒子サイズ0.06 $\mu\text{m}$ 、単分散度10%、投影直径面積の変動係数8%、[100]面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤に、ゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整して、ハロゲン化銀乳剤を得た。さらに、得られたハロゲン化銀乳剤に、塩化金酸及び無機硫黄で化学増感を行いハロゲン化銀乳剤Aを得た。

#### 【0060】

上記単分散度及び投影直径面積の変動係数は、下式により算出した。

単分散度 = (粒径の標準偏差) / (粒径の平均値)  $\times 100$

投影直径面積の変動係数 = (投影直径面積の標準偏差) / (投影直径面積の平均値)  $\times 100$

#### 《ベヘン酸Na溶液の調製》

945mlの純水にベヘン酸32.4g、アラキジン酸9.9g、ステアリン酸5.6gを90℃で溶解した。次に高速で攪拌しながら1.5モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液98mlを添加した。次に濃硝酸0.93mlを加えた後、55℃に冷却して30分攪拌させてベヘン酸Na溶液を得た。

#### (プレフォーム乳剤の調製)

上記のベヘン酸Na溶液に前記ハロゲン化銀乳剤Aを15.1g添加し水酸化ナトリウム溶液でpH8.1に調整した後に1モル/Lの硝酸銀溶液147mlを7分間かけて加え、さらに20分攪拌し限外濾過により水溶性塩類を除去した。出来たベヘン酸銀は平均粒子サイズ0.8 $\mu\text{m}$ 、単分散度8%の粒子であった。分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に6回の水洗と水の除去を行った後乾燥させ、次ぎに、ポリビニルブチラール(平均分子量3000)のメチル

エチルケトン溶液（17質量％）544 g とトルエン107 g を徐々に添加して混合した後に、メディア分散機により分散させプレフォーム乳剤を調製した。

## 【0061】

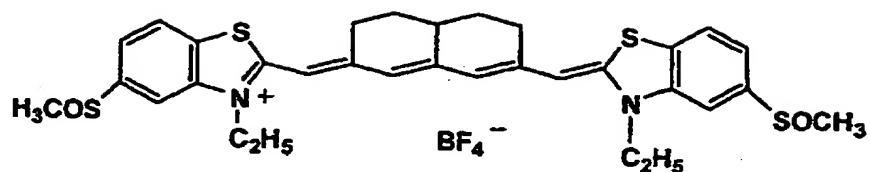
## 〈感光層塗布液の調製〉

プレフォーム乳剤	240 g
増感色素-1（0.1％メタノール溶液）	1.7 ml
ピリジニウムプロミドペルプロミド（6％メタノール溶液）	3 ml
臭化カルシウム（0.1％メタノール溶液）	1.7 ml
カブリ防止剤-2（10％メタノール溶液）	1.2 ml
2-（4-クロロベンゾイル安息香酸（12％メタノール溶液））	9.2 ml
2-メルカプトベンズイミダゾール（1％メタノール溶液）	1.1 ml
トリブロモメチルスルホキノリン（5％メタノール溶液）	1.7 ml
現像剤-1（20％メタノール溶液）	29.5 ml

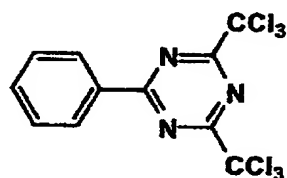
## 【0062】

【化 4】

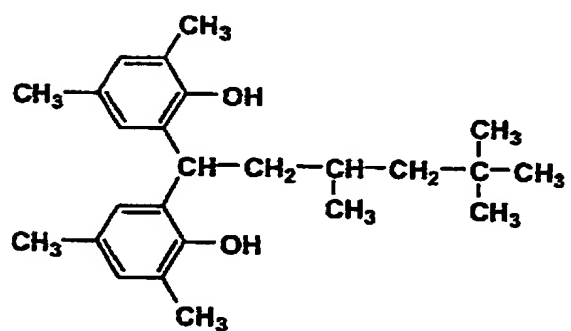
増感色素-1



カブリ防止剤-2



現像剤-1



【0063】

〈表面保護層塗布液〉

《表面保護層塗布液の調製》

アセトン

35 ml / m<sup>2</sup>

メチルエチルケトン

17 ml / m<sup>2</sup>

酢酸セルロース

2.3 g / m<sup>2</sup>



メタノール	7 m l / m <sup>2</sup>
フタラジン	2 5 0 m g / m <sup>2</sup>
4 - メチルフタル酸	1 8 0 m g / m <sup>2</sup>
テトラクロロフタル酸	1 5 0 m g / m <sup>2</sup>
テトラクロロフタル酸無水物	1 7 0 m g / m <sup>2</sup>

マツト剤：単分散度 1 0 % 平均粒子サイズ 4 μ m 単分散シリカ

	7 0 m g / m <sup>2</sup>
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> Na	1 0 m g / m <sup>2</sup>

上記、感光層塗布液及び表面保護層塗布液を図 4 に示すコータを用いて、3 層（最下層、隣接層、保護層（最上層））同時重層塗布を行った。この時、最下層塗布液と隣接層塗布液粘度を変化させ表 1 に示す試料を作製した。最下層塗布液としては、上記感光層塗布液を使用し、粘度はメチルエチルケトン（MEK）による希釈度合いで粘度変化を行った。隣接層塗布液としては、前記感光層塗布液を使用し、粘度変化は MEK による希釈度合いで行った。尚、塗布速度は 1 0 0 m / 分、塗布幅 9 5 0 m m、最上層塗布膜厚 1 0 μ m、最下層塗布膜厚 1 0 μ m になる様に塗布した。

【 0 0 6 4 】

【表 1】

試料 No.	a	b	b / a	備 考
1-1	500	500	1.0	比 較
1-2	250	500	2.0	比 較
1-3	200	500	2.5	本発明
1-4	100	500	5.0	本発明
1-5	50	500	10.0	本発明
1-6	200	250	1.3	比 較
1-7	100	250	2.5	本発明
1-8	50	250	5.0	本発明
1-9	22.5	250	11.1	本発明
1-10	20	250	12.5	本発明

## 【0065】

表中、 $a$  は最下層の塗布液粘度 ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )、 $b$  は隣接層塗布液粘度 ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ) を示す。

## 【0066】

表1で示す条件で塗布した時、隣接層塗布下限膜厚と目視による塗布ムラ観察の結果を表2に示す。尚、隣接層塗布下限膜厚とは隣接層の塗布液供給量を徐々に減少させ、塗布状態を目視で観察し、塗布が出来なくなる直前の塗布液供給量を確認し、塗布幅と塗布速度から次式より算出した。

## 【0067】

隣接層塗布下限膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) = 単位時間当たりの塗布液供給量 / (単位時間当たりの塗布速度  $\times$  塗布幅)

## 【0068】

【表2】

試料 No.	(隣接層塗布下限膜厚 $\mu\text{m}$ )	塗布ムラ	X
1-1	90	○	0.1
1-2	75	○	0.3
1-3	30	○	0.8
1-4	24	○	2.1
1-5	20	○	5.0
1-6	55	○	0.2
1-7	22	○	1.1
1-8	15	○	3.3
1-9	15	○	7.4
1-10	15	×	8.3

## 【0069】

表中、 $X$  は  $(b/a) / (c/d)$  を示す。式中  $c$  は隣接層塗布膜厚 ( $\mu\text{m}$ )、 $d$  は最下層塗布膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) を示す。尚、 $a$ 、 $b$  は表1と同義である。

## 【0070】

表2に示す如く本発明の  $b/a \geq 2.5$ 、 $(b/a) / (c/d) < 7.5$  の

条件を満たすとき塗布ムラ、膜厚ムラも無く安定した薄膜塗布が出来ることが確認出来た。尚、試料 1-10 の場合は  $a/b \geq 2.5$  は満たしているが、 $(a/b)/(c/d) < 7.5$  を満たしていないため、薄膜塗布は出来たが塗布ムラ、膜厚ムラが強く、求める性能が得られなかった。

## 【0071】

## 実施例 2

実施例 1 の実験をするときに、最下層の塗布液を表 3 に示す塗布液を使用し、隣接層の塗布膜厚を  $30 \mu\text{m}$ 、最下層の塗布膜厚を  $3 \mu\text{m}$  にして、他は実施例 1 と同じ条件で塗布を行った。目視による塗布表面の状態の観察結果を表 3 に示す。

## 【0072】

【表 3】

試料 No.	最下層塗布液	a	b	$b/a$	塗布表面の状態	備 考
2-1	トルエン	0.6	500	833	面荒れが強い	比 較
2-2	MEK	0.4	500	1250	良好	本発明
2-3	アセトン	0.3	500	1667	面荒れが強い	比 較
2-4	水	1.0	500	500	最下層隣接層のスジが多発	比 較

## 【0073】

表中、a は最下層の塗布液粘度 ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )、b は隣接層塗布液粘度 ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ) を示す。

## 【0074】

上表に示す如く、隣接層に含まれない溶媒を用いた場合には、塗布膜面の面荒れが発生し良好な塗布膜が得られなかった。

## 【0075】

## 実施例 3

隣接層膜厚を  $30 \mu\text{m}$  とした他は実施例 1 と同じ条件で塗布し、隣接層に塗布ムラが発生しない塗布上限速度 ( $\text{m/分}$ ) を測定した結果を表 4 に示す。尚、塗

布上限速度とは塗布速度を上げて行ったとき塗布が出来る限界の塗布速度を言う。

【0076】

【表4】

試料 No.	a	b	b/a	e	備 考
3-1	500	500	1.0	30	比 較
3-2	250	500	2.0	50	比 較
3-3	200	500	2.5	100	本発明
3-4	100	500	5.0	135	本発明
3-5	50	500	10.0	160	本発明
3-6	200	250	1.25	45	比 較
3-7	100	250	2.5	110	本発明
3-8	50	250	5.0	190	本発明
3-9	22.5	250	11.1	220	本発明
3-10	20	250	12.5	250	本発明

【0077】

表中、aは最下層の塗布液粘度（mPa・s）、bは隣接層塗布液粘度（mPa・s）を示す。eは塗布上限速度（m/分）を示す。

【0078】

表4に示す如く本発明の $b/a \geq 2.5$ を満たしている場合、高速塗布が可能であることを確認した。

【0079】

#### 実施例4

実施例1で示したバック層塗布済み支持体を使用し、バック層塗布済み支持体の下引層A-2上に、実施例1で示した感光層塗布液及び保護層塗布液を使用し図6（a）に示すコータを用いて3層（最下層、隣接層、保護層）同時重層塗布を行った。この時、最下層と隣接層の間のリップ302bと支持体1の距離h1を表5に示す様に調整し、隣接層の塗布適性を試験した結果を表5に示す。尚、リップ302cと支持体1の距離h2を100μm、リップ302dと支持体1

の距離  $h_3$  を  $120\ \mu\text{m}$  に固定した。最下層塗布液及び隣接層塗布液としては、前記感光層塗布液を使用し、メチルエチルケトンによる希釈で粘度を  $500\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  に調整した。尚、塗布速度は  $30\ \text{m}/\text{分}$ 、塗布幅  $950\ \text{mm}$ 、最下層塗布膜厚  $10\ \mu\text{m}$ 、隣接層塗布膜厚  $30\ \mu\text{m}$ 、保護層（最上層）塗布膜厚は  $10\ \mu\text{m}$  になるようにした他は実施例 3 と同じ条件で塗布した。塗布適性の評価は目視による観察結果を示す。

【0080】

【表 5】

試料 No.	距離 $h_1$ ( $\mu\text{m}$ )	隣接層の塗布適性	備 考
4-1	100	塗布抜け多数発生	比 較
4-2	50	塗布抜けやや発生	比 較
4-3	30	塗布良好	本発明
4-4	20	塗布良好	本発明
4-5	15	塗布良好	本発明
4-6	10	塗布良好	本発明
4-7	8	部分的に薄膜部が有り不均一	比 較

【0081】

上表に示す如く、最下層と隣接層の間のリップと支持体の距離が、最下層膜厚の  $1\sim 3$  倍の場合、塗布適性は良好であることを確認出来た。

【0082】

#### 実施例 5

実施例 1 で示したバック層塗布済み支持体を使用し、バック層塗布済み支持体の下引層 A-2 上に、実施例 1 で示した感光層塗布液及び保護層塗布液を使用し図 6 (a) に示す押出しコータを用いて 3 層（最下層、隣接層、保護層（最上層））同時重層塗布を行った。この時、最下層と隣接層の間のリップ  $302\text{b}$  と支持体 1 の距離  $h_1$  を表 6 に示す様に調整し、隣接層の塗布適性を試験した結果を

表6に示す。尚、リップ302cと支持体1の距離 $h_2$ を $100\mu\text{m}$ 、リップ302dと支持体1の距離 $h_3$ を $120\mu\text{m}$ に固定した。最下層塗布液としては、前記感光層塗布液を使用し、粘度はメチルエチルケトンによる希釈で粘度を $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ に調整した。隣接層塗布液としては、前記感光層塗布液を使用し、メチルエチルケトンによる希釈で粘度を $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ に調整した。尚、塗布速度は $100\text{m}/\text{分}$ 、塗布幅 $950\text{mm}$ 、最下層塗布膜厚 $10\mu\text{m}$ 、隣接層塗布膜厚 $30\mu\text{m}$ 、保護層（最上層）塗布膜厚は $10\mu\text{m}$ になる様に塗布した。塗布適性の評価は目視による観察結果を示す。

【0083】

【表6】

試料 No.	距離 $h_1$ ( $\mu\text{m}$ )	隣接層の塗布適性	備 考
5-1	100	塗布抜け多数発生	比 較
5-2	50	塗布抜けやや発生	比 較
5-3	30	塗布良好	本発明
5-4	20	塗布良好	本発明
5-5	15	塗布良好	本発明
5-6	10	塗布良好	本発明
5-7	8	部分的に薄膜部が有り不均一	比 較

【0084】

上表に示す如く、最下層と隣接層の間のリップと支持体の距離が、最下層膜厚の1～3倍の場合、塗布適性は良好であることを確認出来た。しかも隣接層の塗布液粘度／最下層の塗布液粘度 $\leq 2.5$ とすることで、実施例4よりも全体に高速で塗布が可能であった。

【0085】

## 実施例6

実施例1で示した感光層塗布液及び保護層塗布液を使用し、図6(a)に示す

押出しコータを用いて3層（最下層、隣接層、保護層（最上層））同時重層塗布を行った。この時、隣接層と保護層（最上層）の間のリップ302cと支持体1の距離h2を表7に示す様に調整した。尚、リップ302bと支持体1の距離h1を30 $\mu$ m、リップ302dと支持体1の距離h3を130 $\mu$ mに固定した。他は実施例5と同じ条件で隣接層の塗布適性を試験した結果を表7に示す。塗布適性の評価は目視による観察結果を示す。

【0086】

【表7】

試料 No.	距離 h 2 ( $\mu$ m)	最下層膜厚+隣接層膜厚 ( $\mu$ m)	隣接層の塗布適性	備 考
6-1	160	40	塗布抜け多数発生	比 較
6-2	130	40	塗布抜けやや発生	比 較
6-3	120	40	塗布良好	本発明
6-4	80	40	塗布良好	本発明
6-5	50	40	塗布良好	本発明
6-6	40	40	塗布良好	本発明
6-7	30	40	部分的に薄膜部が有り不均一	比 較

【0087】

上表に示す如く、隣接層と保護層（最上層）の間のリップと支持体の距離が、最下層膜厚+隣接層の膜厚の1～3倍の場合、塗布適性は良好であることを確認出来た。

【0088】

## 実施例7

実施例1で示した感光層塗布液及び保護層塗布液を使用し、図6（b）に示すコータを用いて3層（最下層、隣接層、保護層（最上層））同時重層塗布を行った。この時、保護層（最上層）の下流側のリップと支持体の距離h3を表8に示す様に調整し、最下層の膜厚を10 $\mu$ m、隣接層の膜厚を30 $\mu$ m、保護層（最

上層)の膜厚を $10\mu\text{m}$ とし、全膜厚は $50\mu\text{m}$ となる様に塗布した。尚、リップ302bと支持体1の距離 $h_1$ を $30\mu\text{m}$ 、リップ302cと支持体1の距離 $h_2$ を $40\mu\text{m}$ に固定した。他は実施例5と同じ条件で塗布上限速度を試験した結果を表8に示す。塗布上限速度とは塗布速度を上げて行ったとき塗布が出来る限界の塗布速度を言う。

【0089】

【表8】

試料 No.	距離 $h_3$ ( $\mu\text{m}$ )	塗布上限速度 ( $\text{m}/\text{分}$ )	備 考
7-1	200	20	比 較
7-2	175	30	比 較
7-3	150	65	本発明
7-4	100	105	本発明
7-5	75	110	本発明
7-6	50	110	本発明
7-7	40	100	比 較

【0090】

上表に示す如く、保護層(最上層)の下流側のリップ302dと支持体1の距離が、最下層膜厚+隣接層の膜厚+保護層(最上層)膜厚の1~3倍の場合、高速塗布適性が良好であることを確認した。

【0091】

#### 実施例8

実施例1で示した感光層塗布液及び保護層塗布液を使用し、図6(b)に示すコータを用いて3層(最下層、隣接層、保護層(最上層))同時重層塗布を行った。この時、隣接層の感光層塗布液をメチルエチルケトンの添加量を変え固形分を調整し、表9に示す如く塗布膜厚を変化し、塗布上限速度を試験した結果を表9示す。尚、最下層の塗布液は、メチルエチルケトンで希釈し $100\text{mPa}\cdot\text{s}$



とし、最下層の膜厚  $10\ \mu\text{m}$ 、保護層（最上層）の膜厚  $10\ \mu\text{m}$  とし、隣接層と保護層（最上層）の間のリップと支持体の距離  $h_2$  は  $150\ \mu\text{m}$  とした。

【0092】

【表9】

試料 No.	最下層の膜厚+隣接層の膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	塗布上限速度 ( $\text{m}/\text{分}$ )	備 考
8-1	30	18	比 較
8-2	40	34	比 較
8-3	50	66	本発明
8-4	75	95	本発明
8-5	100	105	本発明
8-6	150	110	本発明
8-7	175	100	比 較

【0093】

上表に示す如く、隣接層と保護層（最上層）の間のリップ  $302c$  と支持体の距離  $h_2$  が、最下層膜厚+隣接層の膜厚の  $1\sim 3$  倍の場合、高速塗布適性が良好であることを確認した。

【0094】

#### 実施例9

下記に示す方法に従って、 $100\text{MB}$  以上のフロッピーディスク用の磁気記録材料を作製した。

【0095】

（塗布液の調製）

〈磁性層塗布液：上層〉

強磁性金属粉末 ( $H_c: 2350\ \text{Oe}$ 、 $\sigma_s: 155\ \text{emu/g}$ 、

平均長軸長： $0.1\ \mu\text{m}$ 、比表面積： $50\ \text{m}^2/\text{g}$ ) 100部

塩化ビニル共重合体（日本ゼオン社製：MR110、重合度：300）

	10部
ポリウレタン樹脂（東洋紡社製：UR8300）	5部
カーボンブラック（コロンビアカーボン社製：コンダクテックス975）	1部
アルミナ（住友化学社製：HIT50）	10部
ダイヤモンド微粉 平均粒径0.3 $\mu\text{m}$	1部
フェニルフォスホン酸	3部
ブチルステアレート	10部
ブトキエチルステアレート	5部
イソヘキサデシルステアレート	3部
ステアリン酸	2部
メチルエチルケトン	180部
シクロヘキサノン	180部
〈非磁性層塗布液：下層〉	
非磁性粉末 針状ヘマタイト（戸田工業社製：DPN550BX）	
平均長軸長：0.14 $\mu\text{m}$ 非表面積：50 $\text{m}^2/\text{g}$ 、	
平均短軸長：0.024 $\mu\text{m}$	100部
カーボンブラック（コロンビアカーボン社製：コンダクテックス	
SC-U平均一次粒子：20 nm以下）	12部
塩化ビニル共重合体（日本ゼオン社製：MR104 重合度：250）	15部
ポリウレタン樹脂（東洋紡社製：UR8300）	6部
フェニルホスホン酸	4部
ブチルステアレート	10部
ブトキシエチルステアレート	5部
イソヘキサデシルステアレート	2部
ステアリン酸	3部
メチルエチルケトン	50～150部適宜調整
シクロヘキサノン	100部

上記の磁性層塗布液、非磁性層塗布液について、それぞれ各成分をニーダーで混練した後、磁性層塗布液に所定のダイヤモンド微粉を添加し、サンドミルを使用して分散させた。得られた分散液に、更にポリイソシアネート（日本ポリウレタン社製：コロネートL）を非磁性層塗布液には13部、磁性層塗布液には4部を加え、更にそれぞれにシクロヘキサノン40部を加え、 $1\mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて、濾過して塗布液として調製した。

## 【0096】

上記の上層用磁性層塗布液、下層用非磁性層塗布液を図4に示すコータを用いて、最下層の塗布液粘度を変化させ表10に示す試料を作製した。尚、最下層非磁性層塗布液としては、上記下層用非磁性層塗布液を使用し、粘度はメチルエチルケトンによる希釈度合いで粘度変化を行った。隣接層塗布液としては、上記の上層用磁性層塗布液を使用し、粘度は $1.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ と一定にし、得られた下層塗布液を、乾燥後の厚さが $1.5\mu\text{m}$ になるようにその直後にその上に磁性層の厚さが $0.2\mu\text{m}$ になるように、 $950\text{mm}$ 幅、厚さ $62\mu\text{m}$ で中心表面粗さが $3\text{nm}$ のポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗布を行った。上記条件で塗布したときの隣接層塗布下限膜厚の測定結果を表11に示す。隣接層塗布下限膜厚とは隣接層塗布液粘度 $g$ を一定にしておき、最下層の塗布液粘度 $f$ を変化させ、各粘度で塗布液供給量を徐々に減らし、塗布が出来なくなる直前の塗布液供給量を確認し、塗布幅と塗布速度から次式より算出した。

## 【0097】

隣接層塗布下限膜厚（ $\mu\text{m}$ ）＝単位時間当たりの塗布液供給量／（単位時間当たりの塗布速度×塗布幅）

## 【0098】

【表 10】

試料 No.	f	g	$g/f$	備 考
9-1	1.5	1.5	1.0	比 較
9-2	1.0	1.5	1.5	比 較
9-3	0.5	1.5	3.0	本発明
9-4	0.3	1.5	5.0	本発明
9-5	0.1	1.5	15.0	本発明
9-6	0.05	1.5	30.0	本発明

【0099】

表中、f は最下層の塗布液粘度 (Pa · s)、g は隣接層塗布液粘度 (Pa · s) を示す。

【0100】

【表 11】

試料 No.	隣接層塗布下限膜厚膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	X
9-1	75	0.1
9-2	55	0.3
9-3	27	1.1
9-4	23	2.2
9-5	21	7.1
9-6	19	15.8

【0101】

表中、 $X$ は  $(g/f) / (i/j)$  を示す。式中、 $i$  は隣接層塗布膜厚 ( $\mu m$ )、 $j$  は最下層塗布膜厚 ( $\mu m$ ) を示す。尚、 $g$ 、 $f$  は表 1 1 と同義である。

【0 1 0 2】

表 1 0、表 1 1 に示す如く本発明の  $g/f \geq 2.5$ 、 $(g/f) / (i/j) < 7.5$  の条件を満たすとき塗布ムラ、膜厚ムラも無く安定した薄膜塗布が出来ることが確認出来た。尚、試料 9-6 の場合は  $g/f \geq 2.5$  は満たしているが、 $(g/f) / (i/j) < 7.5$  を満たしていないため、薄膜塗布は出来たが塗布ムラ、膜厚ムラが強く求める性能が得られなかった。

【0 1 0 3】

【発明の効果】

本発明によれば、バックロールで保持された支持体へのコータによるエクストルージョン塗布において、高粘度塗布液の高速薄膜同時多層塗布が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

バックロールで塗布反対面が保持された支持体の保持部へ、エクストルージョン塗布方式による塗布を示す模式図である。

【図 2】

3 層塗布用の同時重層用エクストルージョンコータの断面を示す模式図である。

【図 3】

バックロールで背面が支持されない支持体へ、エクストルージョン塗布方式による塗布を示す模式図である。

【図 4】

同時多層塗布時の同時重層用エクストルージョンコータ先端部の塗布状態を表す模式図である。

【図 5】

各リップと支持体との距離を変えた同時重層用エクストルージョンコータを使用し、同時多層塗布時の同時重層用エクストルージョンコータ先端部の塗布状態を表す模式図である。

【図 6】

各リップと支持体との距離を変えた 3 層塗布用の同時重層用エクストルージョンコートによる塗布状態を表す模式図である。

【図 7】

各リップと支持体との距離が同じ同時重層用エクストルージョンコートを使用し、同時多層塗布時の同時重層用エクストルージョンコート先端部の塗布状態を表す模式図である。

【符号の説明】

1 支持体

2 バックロール

3 同時重層用エクストルージョンコート

301a、301b、301c、301d、301m、301n バー

302a、302b、302c、302d、302m、302n リップ

303a、303b、303c、303d、303m スリット

304a、304b、304c チャンバー

305a、305b、305c、305m 塗布液

h、h1、h2、h3、hm 距離

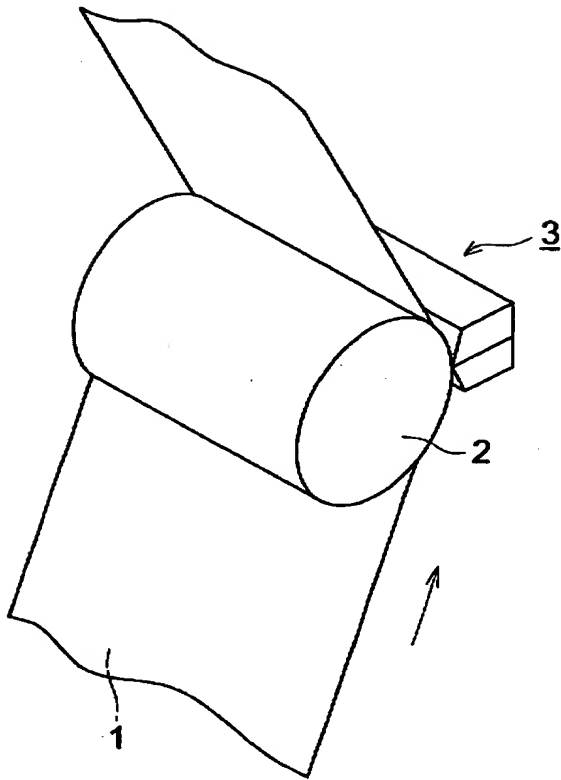
A 最下層

B 最下層に隣接する層

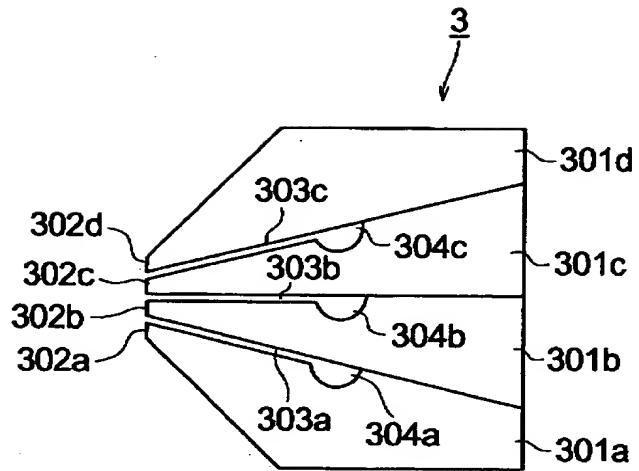
C、M 最上層

【書類名】 図面

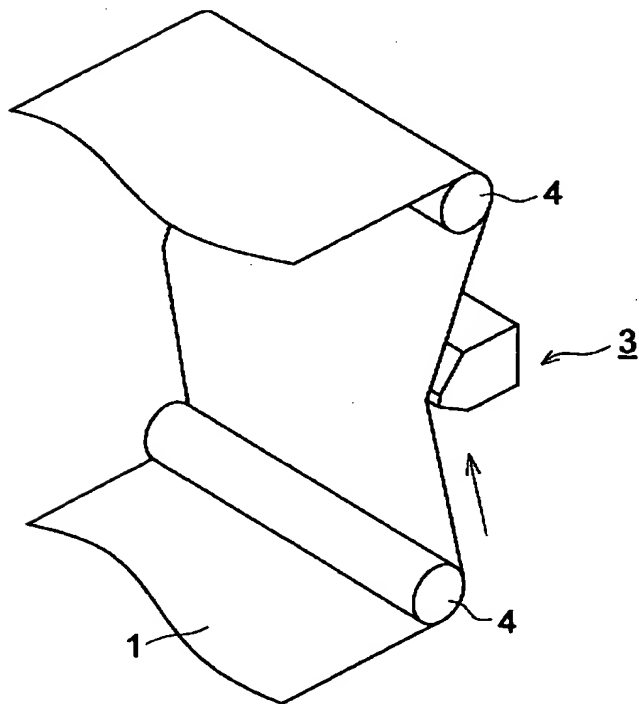
【図 1】



【図 2】

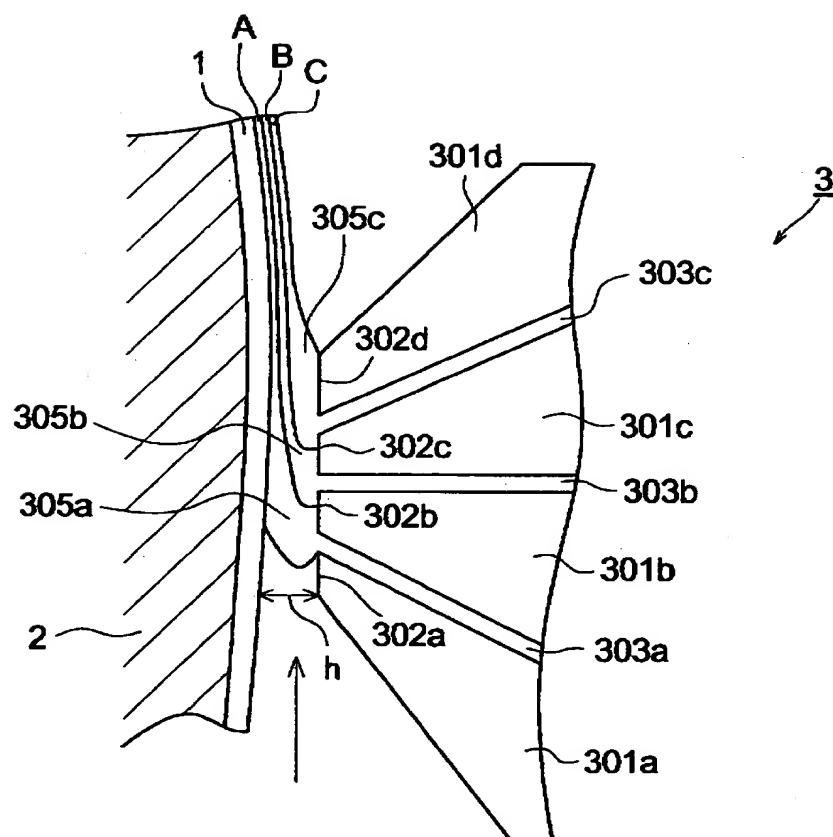


【図 3】

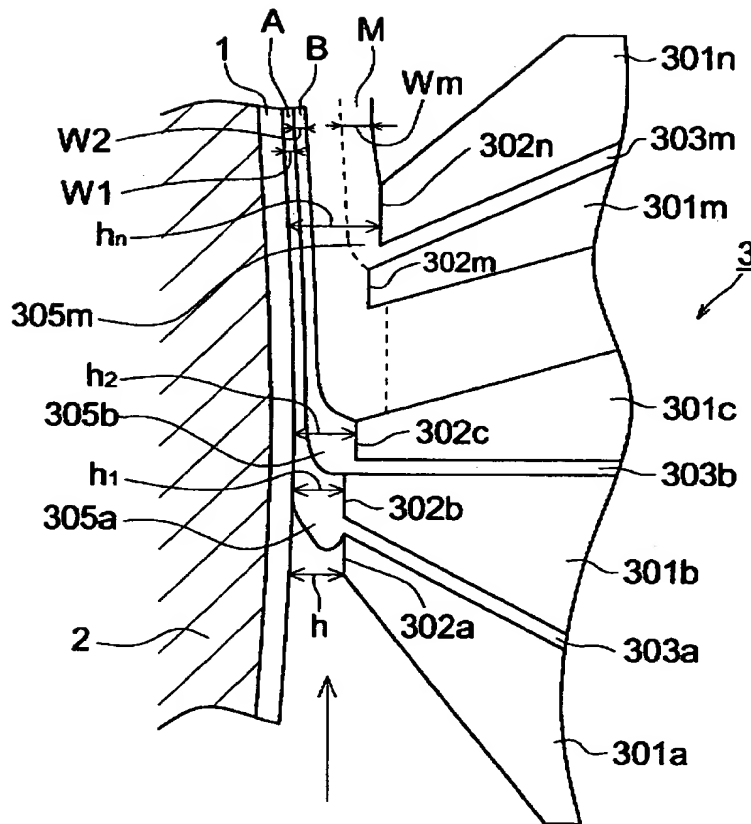




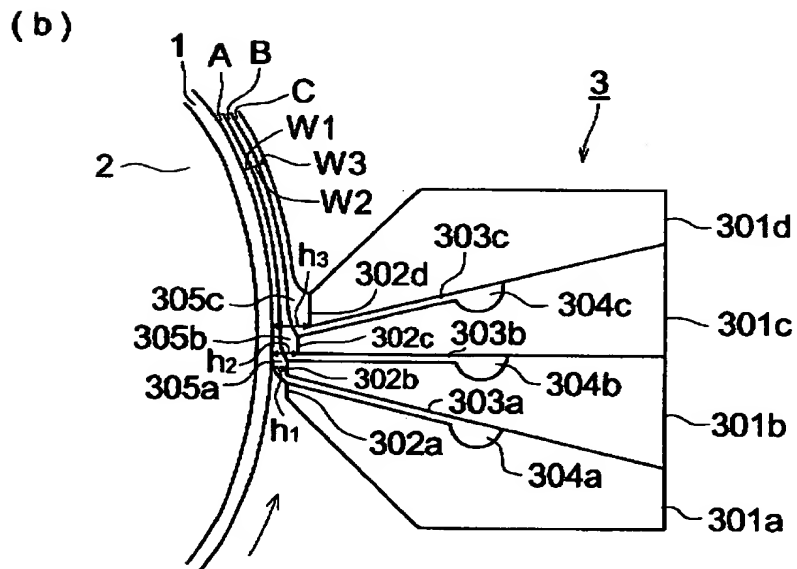
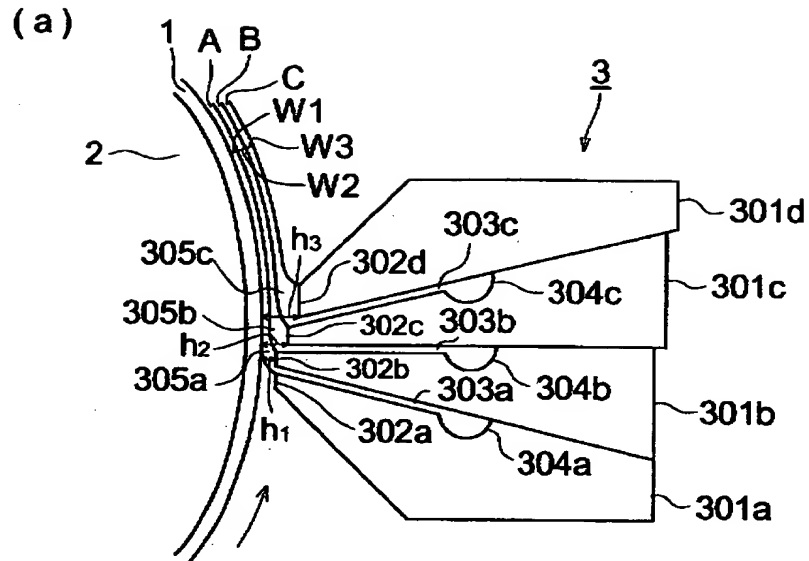
【図4】



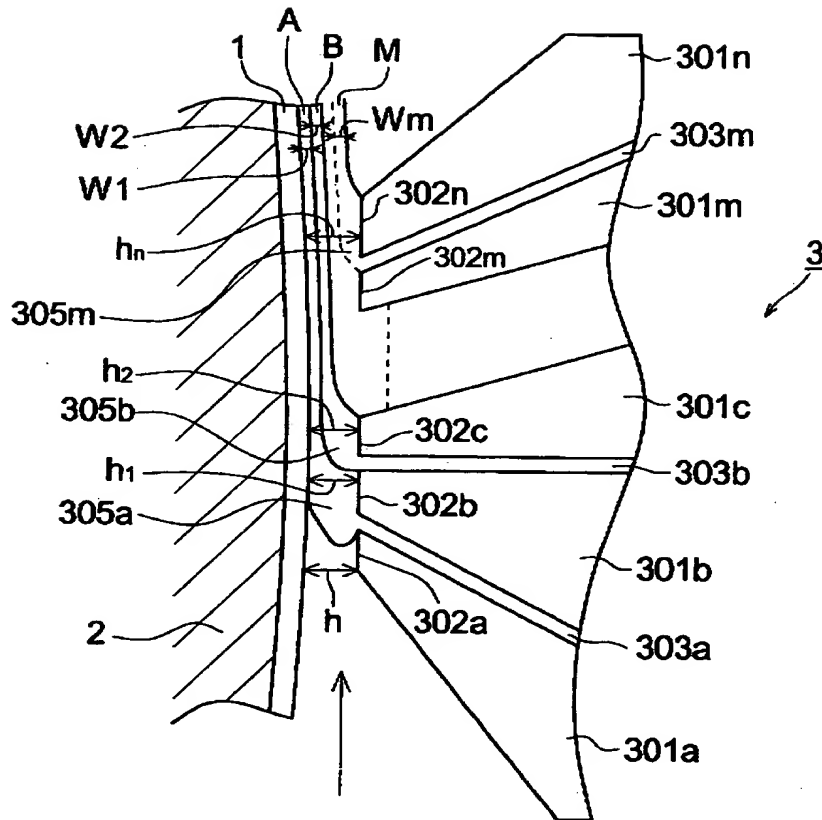
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】            要約書

【要約】

【課題】    高粘度液においても、支持体の平面性に影響されずに塗布膜厚の均一な、薄膜、高速の塗布を行うことが可能な塗布方法及び塗布装置の提供。

【解決手段】    バックロールで塗布反対面が保持され、上流から下流に向かって連続搬送される帯状支持体へ、2層以上の塗布層を同時に塗布するエクストルージョン塗布方法において、最下層粘度をその隣接する層よりも低くすることを特徴とするエクストルージョン塗布方法。

【選択図】            図 4

特 2000-253589

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-253589
受付番号	50001073067
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成12年 8月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 8月24日
-------	-------------

次頁無

特2000-253589

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名	コニカ株式会社